

REC'D 15 AUG 2003

PCT/JP03/08067

WIPO

PCT

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

26.06.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年   9 月   9 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 2 6 3 1 8 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 2 - 2 6 3 1 8 6 ]

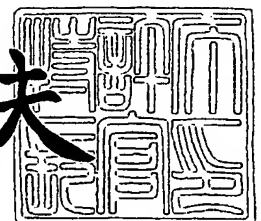
出   願   人            東 洋 紡 績 株 式 会 社  
Applicant(s):

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年   8 月   1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 CN02-0688

【提出日】 平成14年 9月 9日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市北区堂島浜二丁目 2 番 8 号 東洋紡績株式会社  
本社内

【氏名】 一柳 隆治

【特許出願人】

【識別番号】 000003160

【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社

【代表者】 津村 準二

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000619

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上であることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

【請求項2】 ポリベンザゾール繊維が、塩基性有機化合物のモノマー又はその縮合物を含有してなることを特徴とする請求項1記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

【請求項3】 塩基性有機化合物が、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物であることを特徴とする請求項2記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

【請求項4】 破断強度が50kg/cm以上であることを特徴とする請求項1記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は橋梁、容器、地下構造物などのセメント・コンクリート構造物の補強材料に関するもので、更に詳しくは、高温かつ高湿度下に暴露されたときに優れた耐久性を有するセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シートに関する。

【0002】

【従来の技術】

高強度、高耐熱性を有する繊維として、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリベンゾチアゾールまたはこれらのコポリマーから構成されるポリベンザゾール繊維が知られている。

従来、セメント・コンクリート補強材料としては、スチールが使用されてきたが、最近ではガラス繊維、炭素繊維あるいはアラミド繊維を用いたものが開発、実用化されている。しかし、炭素繊維は力学性能的には非常に優れるものの、導

電性があるため送電線の近くでは使用できないという問題点があった。一方アラミド繊維は比較的良好な性能を示すが、その弾性率が炭素繊維よりも低いために補強効果が小さい。ポリベンザゾール繊維からなるセメント・コンクリート補強材料は、アラミド繊維、炭素繊維を凌ぐ補強効果を示し、次世代の製品として期待されている。

#### 【0003】

通常、ポリベンザゾール繊維は、上記ポリマーやコポリマーと酸溶媒を含むドロップを紡糸口金より押し出した後、凝固性流体（水、または水と無機酸の混合液）中に浸漬して凝固させ、さらに水洗浴中で徹底的に洗浄し大部分の溶媒を除去した後、水酸化ナトリウム等の無機塩基の水溶液槽を通り、糸中に抽出されずに残っている酸を中和した後、乾燥することによって得られる。

#### 【0004】

この様にして製造されるポリベンザゾール繊維は上記に記載した通り、強度、弾性率などの力学特性に優れるため、セメント・コンクリート補強材料としても使用されていることは前述した通りであるが、さらなる性能の向上が期待されており、特に、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合に強度を十分に維持することができるセメント・コンクリート補強用のポリベンザゾール繊維シートが強く望まれていた。

#### 【0005】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明は上記事情に着目してなされたものであり、その目的は、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいセメント・コンクリート補強材料を提供することであり、特にセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シートを提供するものである。

#### 【0006】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者は、塩基性有機化合物、なかでも、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物を、モノマーあるいはその縮合物の形で糸中に付与したポリベンザゾール繊維を用いる

と、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいセメント・コンクリート補強材料が得られることを見だし本発明に至った。

#### 【0007】

すなわち本発明は、下記の構成からなる。

1. 温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上であることを特徴とするセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。
2. ポリベンザゾール繊維が、塩基性有機化合物のモノマー又はその縮合物を含有してなることを特徴とする上記第1記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。
3. 塩基性有機化合物が、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物であることを特徴とする上記第2記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。
4. 破断強度が50kg/cm以上であることを特徴とする上記第1記載のセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シート。

以下、本発明を詳述する。

#### 【0008】

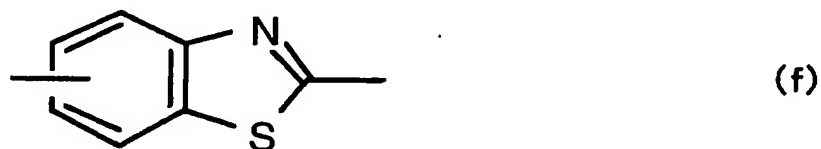
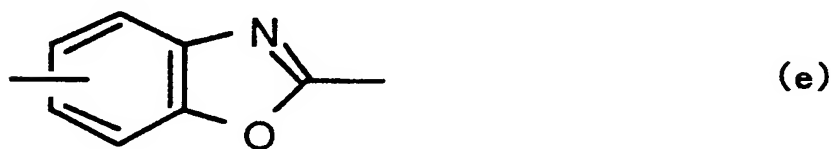
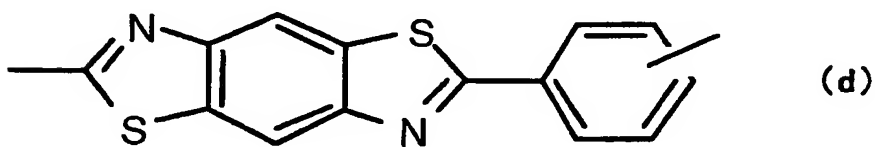
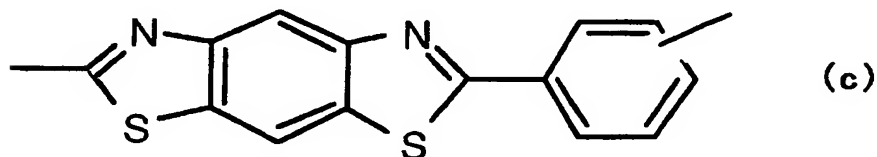
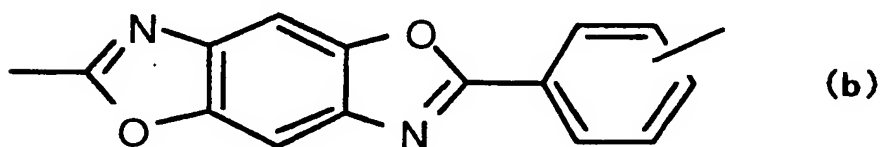
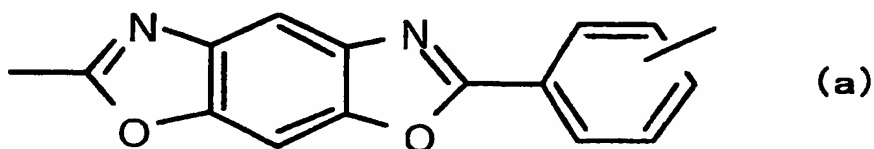
ポリベンザゾール繊維とは、ポリベンザゾールポリマーよりなる繊維をいい、ポリベンザゾール（以下、PBZともいう）とは、ポリベンゾオキサゾール（以下、PBOともいう）ホモポリマー、ポリベンゾチアゾール（以下、PBTともいう）ホモポリマーおよびPBOとPBTのランダム、シーケンシャルあるいはブロック共重合ポリマー等をいう。

#### 【0009】

PBZポリマーに含まれる構造単位としては、好ましくはライオトロピック液晶ポリマーから選択される。当該ポリマーは構造式(a)～(f)に記載されているモノマー単位から成る。

#### 【0010】

## 【化1】



## 【0011】

ポリベンザゾール繊維は、PBZポリマーを含有するドーブより製造されるが、当該ドーブを調製するための好適な溶媒としては、クレゾールやそのポリマーを溶解しうる非酸化性の酸が挙げられる。好適な非酸化性の酸の例としては、ポリリン酸、メタンスルホン酸および高濃度の硫酸あるいはそれらの混合物が挙げられる。中でもポリリン酸及びメタンスルホン酸、特にポリリン酸が好適である

## 【0012】

ドープ中のポリマー濃度は好ましくは少なくとも約7重量%であり、より好ましくは少なくとも10重量%、特に好ましくは少なくとも14重量%である。最大濃度は、例えばポリマーの溶解性やドープ粘度といった実際上の取り扱い性により限定される。それらの限界要因のために、ポリマー濃度は通常では20重量%を越えることはない。

## 【0013】

本発明において、好適なポリマーまたはコポリマーとドープは公知の方法で合成される。(例えば、特許文献1～4参照)。要約すると、好適なモノマーは非酸化性で脱水性の酸溶液中、非酸化性雰囲気で高速攪拌及び高剪断条件のもと約60℃から230℃までの段階的または任意の昇温速度で温度を上げることで反応させられる。

## 【0014】

## 【特許文献1】

米国特許第4,533,693号

## 【特許文献2】

米国特許第4,772,678号

## 【特許文献3】

米国特許第4,847,350号

## 【特許文献4】

米国特許第5,089,591号

## 【0015】

このようにして得られるドープを紡糸口金から押し出し、空間で引き伸ばしてフィラメントに形成される。好適な製造法は先に述べた参考文献や米国特許第5,034,250号明細書に記載されている。紡糸口金を出たドープは紡糸口金と洗浄バス間の空間に入る。この空間は一般にエアギャップと呼ばれているが、空気である必要はない。この空間は、溶媒を除去すること無く、かつ、ドープと反応しない溶媒で満たされている必要があり、例えば空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、

二酸化炭素等が挙げられる。

#### 【0016】

紡糸後のフィラメントは、過度の延伸を避けるために洗浄され溶媒の一部が除去される。そして、更に洗浄され、適宜水酸化ナトリウム、水酸化カルシウム、水酸化カリウム等の無機塩基で中和され、ほとんどの溶媒は除去される。ここでいう洗浄とは、ポリベンザゾールポリマーを溶解している鉍酸に対し相溶性であり、ポリベンザゾールポリマーに対して溶媒とならない液体に繊維またはフィラメントを接触させ、ドープから酸溶媒を除去することである。鉍酸とは、メタンスルホン酸またはポリリン酸である。好適な洗浄液体としては、水や水と酸溶媒との混合物がある。フィラメントは、好ましくは残留鉍酸金属原子濃度が重量で8000ppm以下、更に好ましくは5000ppm以下に洗浄される。繊維中に残留する無機塩基と鉍酸の化学量論比が0.9～1.6:1であることが望ましい。その後、フィラメントは、乾燥、熱処理、巻き取り等が必要に応じて行われる。

#### 【0017】

本発明に係るシートの第一の特徴は、ポリベンザゾール繊維中に塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上、好ましくは80%以上のセメント・コンクリート補強用繊維シートを得ることができる。ここでいう塩基性有機化合物とは、例えば芳香族アミンのように塩基性を示す有機化合物であれば特に限定されることはなく、1-ナフチルアミン-4-スルホン酸ナトリウム、1-アミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、 $\beta$ -フェニルエチルアミン、p-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、重炭酸アミノグアニジン、1,3-ビス(2-ベンゾチアゾリル)グアニジン、1,3-ジフェニルグアニジン、1,3-ジ(o-トルイル)グアニジン、1,2,3-トリフェニルグアニジン、2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、2-[2-ヒドロキシ-3-(3,4,5,6-テトラヒドロフタルイミド-メチル)-5-メチルフェニル]ベンゾトリアゾール



、2-(3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル)ベンゾトリアゾール、キナゾリン-2,4-ジオン、ピペラジン、アニリン、o-ヒドロキシアニリン、o-フェノキシアニリン、p-ヒドロキシアニリン、ピリジン、キノリン、イソシアヌル酸等があげられる。

#### 【0018】

塩基性有機化合物を付与する場合、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに塩基性有機化合物を付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまうため、塩基性有機化合物を糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法としては、製造工程において紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式などで付与する方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、塩基性有機化合物の溶液に長時間浸漬して付与することが好ましい。

#### 【0019】

本発明に係るシートの第二の特徴は、繊維中にp-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物をモノマーあるいは縮合物の形で含んでいることであり、これにより、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上、好ましくは80%以上の繊維シートを得ることができる。他の塩基性有機化合物でも高温かつ高湿度下に長時間暴露されることによる強度低下を抑制する効果はあるが、中でもフェニレンジアミンが、その効果が大きい。フェニレンジアミンの付与量は10%以下、好ましくは8%以下、更に好ましくは2~6%であることが好ましい。10%を超えるとフェニレンジアミン付与量の増加によるフィラメント織度の増加で初期の糸強度が低くなるため好ましくない。

#### 【0020】

フェニレンジアミンを付与する場合も、上記に述べた塩基性化合物を付与する

場合と同様、糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度も与えることなしに付与することが好ましい。糸中の水分率が20%以下になる履歴を一度でも与えてしまうと、繊維表面の細孔が細くなり、繊維表面が緻密になってしまうため、フェニレンジアミンを糸内部まで付与することが難しくなる。具体的な付与方法として、紡糸口金からドープを押し出した後から乾燥するまでの間でガイドオイリング方式、シャワリング方式、ディップ方式により付与する方法、あるいは、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に浸漬して付与する方法などが挙げられるが、高温かつ高湿度下に長時間暴露した後の強度保持率を維持するためには、糸を乾燥させずに巻き取って、フェニレンジアミン水溶液に長時間浸漬して付与することが好ましく、さらに好ましくはチーズ染色方式により長時間処理を行い、フェニレンジアミンを糸内部に十分に付与するのが良い。

#### 【0021】

p-フェニレンジアミンとm-フェニレンジアミンの配合比はp-フェニレンジアミン:m-フェニレンジアミン=4:6~0:10であること、すなわちp-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンの方が多いことが好ましい。

p-フェニレンジアミンはm-フェニレンジアミンと比較して水中での酸化縮合が格段に進みやすく水中ですぐに縮合度が上がってしまうため、フェニレンジアミン縮合物が繊維内部のボイド中に入りにくくなり、ボイド中をフェニレンジアミン縮合物で十分に満たし安定化させることが困難になり、その結果、シートとした場合に、温度80℃相対湿度80%雰囲気下で700時間暴露した後の引張強度保持率が75%以上を達成することが困難となる場合がある。m-フェニレンジアミンの酸化縮合が進みにくい性質を利用して、p-フェニレンジアミンに対してm-フェニレンジアミンを多く配合することでボイド中にフェニレンジアミン縮合物を安定的に付与することが可能となる。ただし、m-フェニレンジアミンのみでは酸化縮合が進みにくく、付与処理に非常に長時間必要となり生産性が悪くなるため、あまり好ましくない。酸化縮合を進めるために高温で処理する方法も挙げられるが、処理時に糸強度の低下を招くことがあるため、あまり好ましくない。

## 【0022】

繊維内部における塩基性有機化合物の化学的な作用については明確には分かっていない。単純に、塩基性有機化合物のモノマーあるいは縮合体がポリベンザゾール繊維中のマイクロボイド間に満たされているため、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても外からの水蒸気がPBZ分子に到達しにくくなり強度低下が起こりにくくなるのか、あるいは、ポリベンザゾール繊維中に残留している鉍酸あるいはその縮合物が水分により解離して放出した水素イオンを塩基性物質が捕捉して系内を中性化することにより強度低下を抑制しているのか、あるいは、共役長の長い塩基性有機化合物の縮合体が何らかの理由により繊維中で発生したラジカルを捕捉して系内を安定化させることにより強度低下を抑制しているのか、などが推定されるが、本発明はこの考察に拘束されるものではない。

## 【0023】

本発明に係わるセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シートは、重量が $100\text{ g/m}^2$ から $1500\text{ g/m}^2$ であり、シートの少なくとも一方方向がポリベンザゾール繊維から成るものである。重量が $100\text{ g/m}^2$ より小さいと、必要な強度が得られず積層する枚数を増やす必要があり効率的ではない。また重量が $1500\text{ g/m}^2$ よりも大きいと、接着に使用する樹脂のシートへの含浸性が良くなく、セメント・コンクリートとの接着が問題になることがある。繊維シートとは具体的には、各種組織の織物、編物、不織布、ネット、繊維交点を接着剤で固定したネット状シート、繊維をフィルムラミネートしたものなどがある。繊維シートの強度は、少なくとも $50\text{ kg/cm}$ 、好ましくは、 $100\text{ kg/cm}$ 以上である。 $50\text{ kg/cm}$ ではセメント・コンクリートの補強効果が得られない。繊維シートによるセメント・コンクリートの補強方法は、補強する相手材に単に巻き付けたり、貼り付けて接着する方法が一般的であるが、適当な張力下で例えば橋脚に巻き付けて接着する方法や、橋梁の下面に接着する方法などもあるが、本発明の繊維シートはいずれの方法にも適用可能である。

## 【0024】

## 【実施例】

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実

施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

#### 【0025】

(高温かつ高湿度下における強度低下の評価方法)

高温かつ高湿度下における強度低下の評価は、サンプルを恒温恒湿器中で高温かつ高湿度保管処理した後、標準状態（温度：20±2℃、相対湿度65±2%）の試験室内に取り出し、30分以内に引張試験を実施し、処理前の強度に対する処理後の強度保持率で評価を行った。なお、高温高湿度下での保管試験にはヤマト科学社製Humidic Chamber 1G43Mを使用し、恒温恒湿器中に光が入らないよう完全に遮光して、80℃、相対湿度80%の条件下にて700時間処理を実施した。引張強度の測定は、織物用のクランプを使用して引張試験機（島津製作所製、型式AG-50KNG）を用いて測定した。

#### 【0026】

(繊維中の残留リン酸濃度、ナトリウム濃度の評価方法)

繊維中の残留リン濃度は、試料をペレット状に固めて蛍光X線測定装置（フィリップスPW1404/DY685）を用いて測定し、ナトリウム濃度は中性子活性化分析法で測定した。

#### 【0027】

水分率は、乾燥前重量：W0（g）、乾燥後重量：W1（g）から、下記の計算式に従って算出した。なお、乾燥は200℃1時間の条件で実施した。

$$(\text{式}) \text{ 水分率 } (\%) = (W0 - W1) / W1 \times 100$$

#### 【0028】

(実施例1)

30℃のメタンスルホン酸溶液で測定した固有粘度が30dL/gのポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール14重量%と五酸化リン含有率84.3%のポリリン酸から成る紡糸ドープを紡糸温度175℃で孔径0.18mm、孔数166のノズルから押し出してフィラメントとした後、適当な位置で収束させてマルチフィラメントにするように配置された第1洗浄浴中に浸漬し、凝固させた。

紡糸ノズルと第1洗浄浴の間のエアギャップには、より均一な温度でフィラメントが引き伸ばされるようにクエンチチャンバーを設置した。クエンチ温度は60℃とした。その後、ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度が5000ppm以下になるまで水洗し、乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取った。なお、巻取速度は200m/分、紡糸延伸倍率は40とし、フィラメントの巻き量は1500mとした。このようにして巻き取ったフィラメントの単糸繊度は1.5dpf (denier/filament)、その直径は11.5μmであり、水分率は50%であった。

巻き取った糸を1%NaOH水溶液で10秒間中和し、その後30秒間水洗した後、乾燥させずに多孔質樹脂ボビンに巻き取った。巻き取った糸の水分率は50%であった。12Lの水に、m-フェニレンジアミン2.8gとp-フェニレンジアミン1.2gを溶解した液を図1に示す装置に入れ、巻き取った糸を入れて常温(20℃)で24時間液を循環した後、さらに装置内の液を純水に置換して常温(20℃)で1時間かけて循環した。その後、装置から糸を取り出して80℃にて4時間乾燥した。なお、液の循環は液中に空気を供給しながら実施した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は1900ppm、ナトリウム濃度は760ppm、Na/Pモル比は0.54であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は90%であった。

得られたポリベンザゾール繊維12本を、1mあたり20回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ3000デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を使用して、たて、よこ各方向に17本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、485g/m<sup>2</sup>であった。たて糸方向の引っ張り強度は、620kg/cmであった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、82%と優れていた。

#### 【0029】

##### (比較例1)

ポリベンザゾール繊維中の残留リン濃度を5000ppm以下になるまで水洗し乾燥させずにフィラメントを紙管に巻き取るところまでは実施例1と同様に行った。

巻き取った糸を 1% NaOH 水溶液で 10 秒間中和し、その後 30 秒間水洗した後、80℃にて 4 時間乾燥した。得られた糸の繊維中の残留リン濃度、ナトリウム濃度を測定した結果、リン濃度は 4700 ppm、ナトリウム濃度は 3300 ppm、Na/P モル比は 0.95 であった。また、高温高湿度保管後の強度保持率は 82% であった。

得られたポリベンザソール繊維 12 本を、1m あたり 20 回の撚りを加えながら撚り合わせ太さ 3000 デニールの合撚糸を得た。得られた合撚糸を使用して、たて、よこ各方向に 17 本/インチの打ち込み本数でレピア織機を使用して平織物を製造した。得られた織物の重量は、490 g/m<sup>2</sup> であった。たて糸方向の引っ張り強度は、637 kg/cm であった。得られた織物を高温、高湿度下による強度低下を測定した結果、強度保持率は、65% と実施例 1 と比較して劣っていた。

### 【0030】

#### 【発明の効果】

本発明によると、高温かつ高湿度下に長時間暴露された場合であっても強度を十分に維持することができるセメント・コンクリート補強用のポリベンザソール繊維製シートを提供できた。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【図 1】 チーズ染色装置例の概要図

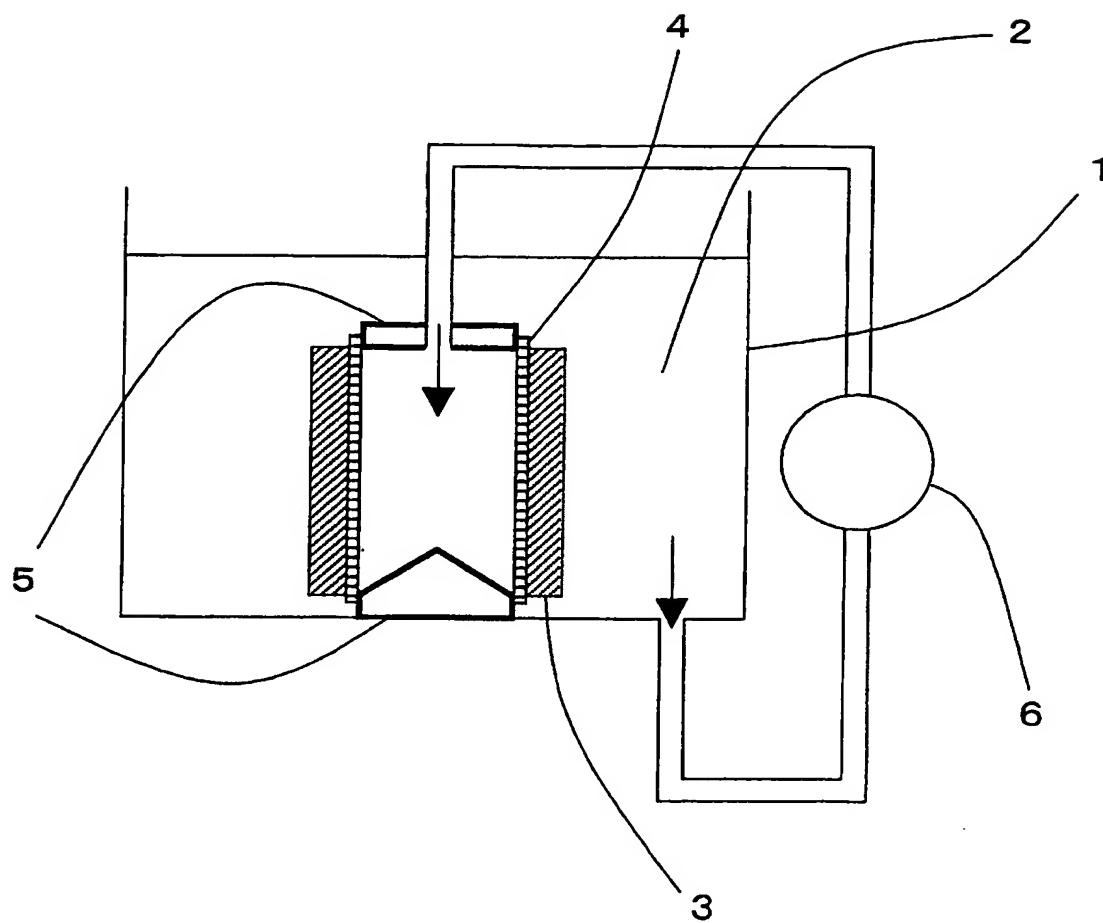
#### 【符号の説明】

1：処理層、2：処理液、3：綾巻きされた未乾燥糸、4：透水性がある多孔質ポビン、5：ポビンの栓、6：処理液循環ポンプ

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいセメント・コンクリート補強材料を提供することであり、特にセメント・コンクリート補強用ポリベンザゾール繊維製シートを提供するものである。

【解決手段】 塩基性有機化合物、なかでも、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、あるいはその混合物から選択される塩基性有機化合物を、モノマーあるいはその縮合物の形で糸中に付与したポリベンザゾール繊維を用いると、高温かつ高湿度下に長時間暴露されても強度低下の小さいセメント・コンクリート補強材料を得られることを見出した。

【選択図】 図 1



特願 2002-263186

出願人履歴情報

識別番号

[000003160]

1. 変更年月日

1990年 8月10日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月 9日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

氏 名

東洋紡績株式会社